

3-01124-YK

11-344467

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new-NOX gas measuring method, an NOX gas sensor and an NOX gas concn. measuring apparatus.

SOLUTION: A gas to be measured is diffused into a first chamber 6, and oxygen in the gas diffused into the first chamber 6 is dissociated while formed oxygen ions are pumped to control the concn. of oxygen in the gas. The gas having the controlled oxygen concn. is diffused into second and third chambers 7, 8, and oxygen ions formed by selectively dissociating at least oxygen contained in the gas diffused into the second chamber 7 are pumped to selectively dissociate at least oxygen and NOX contained in the gas diffused into the third chamber 8. Oxygen ions dissociated by the decomposition of oxygen and NOX are pumped to calculate the concn. of NOX gas, on the basis of oxygen pumped from the second chamber 7 and oxygen pumped from the third chamber 8.

THIS PAGE BLANK (USPTO)

3-01/24-YK

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-344467

(43) 公開日 平成11年(1999)12月14日

(51) Int.Cl.⁸

識別記号

FI

G 0 1 N 27/416

G 0 1 N 27/46

3 3 1

27/419

3 2 7 E

審査請求 未請求 請求項の数29 FD (全 11 頁)

(21) 出願番号 特願平10-169245

(22) 出願日 平成10年(1998) 6 月 2 日

(71) 出願人 000004547

日本特殊陶業株式会社

愛知県名古屋市瑞穂区高辻町14番18号

(72) 発明者 小川 香澄

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 松浦 利孝

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(72) 発明者 橘川 兼久

名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
陶業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 加藤 朝道

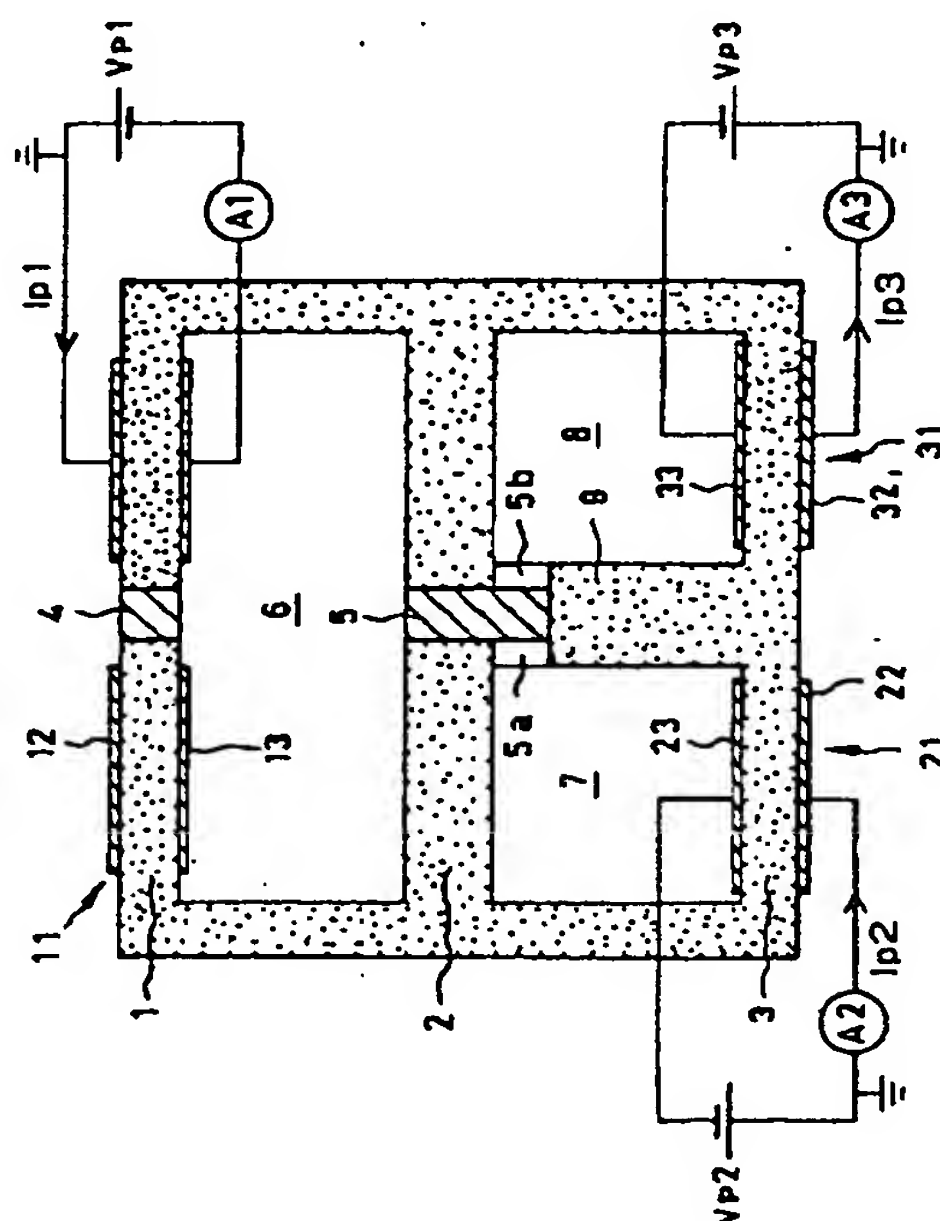
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 NO_x ガス濃度測定方法

(57) 【要約】

【課題】 精度の高い測定が可能となる新規なNO_x ガス濃度測定方法、NO_x ガスセンサ、及びNO_x ガス濃度測定装置の提供。

【解決手段】 第1室6に被測定ガスが拡散し、第1室6に拡散したガス中の酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングしてガス中の酸素濃度を制御し、第2室7及び第3室8に前記制御された酸素濃度を有するガスが拡散し、第2室7に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に解離して、生成した酸素イオンをポンピングし、第3室8に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及びNO_xを選択的に解離し、酸素及びNO_xが分解して解離した酸素イオンをポンピングし、第2室7側からポンピングされた酸素と、第3室8側からポンピングされた酸素と、に基づいて、NO_x ガスの濃度を求める。



【特許請求の範囲】

【請求項1】第1室に被測定ガスが拡散し、前記第1室に拡散したガス中の酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングしてガス中の酸素濃度を制御し、第2室及び第3室に前記制御された酸素濃度を有するガスが拡散し、前記第2室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に解離して、生成した酸素イオンをポンピングし、前記第3室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及び NO_x を選択的に解離し、前記酸素及び NO_x が分解して解離した酸素イオンをポンピングし、前記第2室側からポンピングされた酸素と、前記第3室側からポンピングされた酸素と、に基づいて、 NO_x ガスの濃度を求めることを特徴とする NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項2】前記第2室側において、酸素が選択的に解離され、前記酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングし、
前記第3室側において、少なくとも NO_x と酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングすることを特徴とする NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項3】前記第3室側からポンピングされた酸素と、前記第2室側からポンピングされた酸素との差に基づき、 NO_x ガスの濃度を求めることを特徴とする請求項1記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項4】前記第2室及び第3室から前記酸素イオンは酸素イオン伝導体を通じて室外へポンピングされ、前記第2室側で解離された酸素イオンによって、前記酸素イオン伝導体を介して流れる電流（以下「第2ポンピング電流」という）と、前記第3室側で解離された酸素イオンによって、前記酸素イオン伝導体を介して流れるポンピング電流（以下「第3ポンピング電流」という）と、に基づいて NO_x ガス濃度を求めることを特徴とする請求項1記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項5】前記第2室及び第3室に拡散するガス中の酸素濃度が、所定の濃度範囲に収まるように、前記第1室から酸素が解離し、生成した酸素イオンをポンピングされることを特徴とする請求項1～4のいずれかに記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項6】被測定ガス中の酸素濃度をゼロ、かつ既知の酸素濃度とした場合に流れる前記第2ポンピング電流と、第3ポンピング電流を予め測定し、 NO_x ガス濃度の測定時、前記第2ポンピング電流に対する前記第3ポンピング電流の比「 K 」と、測定した前記第2ポンピング電流及び1前記第3ポンピング電流を用いて、下記の式から NO_x ガス濃度を求めることを特徴とする請求項1記載の NO_x ガス濃度測定方法；
 $\text{NO}_x \text{ガス濃度} = \text{第3ポンピング電流} - K \times \text{第2ポンピング電流}$ 。

【請求項7】第1室に被測定ガスが拡散し、前記第1室に拡散したガス中の酸素が解離し、生成した酸素イオン

をポンピングしてガス中の酸素濃度を制御し、第2室及び第3室に前記制御された酸素濃度を有するガスが拡散し、前記第2室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に解離して生成した酸素イオンをポンピングし、前記第3室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及び含酸素成分ガスを選択的に解離し、前記酸素及び含酸素成分ガスが解離し生成した酸素イオンをポンピングし、

前記第2室側からポンピングされた酸素と、前記第3室側からポンピングされた酸素と、に基づいて、含酸素成分ガスの濃度を求めることを特徴とする含酸素成分ガス濃度測定方法。

【請求項8】被測定ガス空間から第1の拡散律速層を介して第1室に測定ガスを導入し、前記第1室の酸素濃度が所定の濃度範囲内に収まるように該第1室内の酸素濃度を調整し、前記第1室内のガスの一部を、第2の拡散律速層を介して第1分流路を通じて第2室に導入し、前記第1室内のガスの他部を第2の拡散律速層を介して第2分流路を通じて第3室に導入し、前記第2室内の酸素濃度を少なくとも第91室の酸素濃度より低くなる程度に調整し、前記第3室内の酸素濃度を NO_x ガスが分解されるように調整し、前記第2室内における調整量と前記第3室内における調整量に基づいて測定ガス中の含酸素ガス濃度を求めることを特徴とする NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項9】前記第2室内における調整量と前記第3室内における調整量に基づいて NO_x ガス濃度を求めることを特徴とする請求項8記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項10】前記第2室内の酸素濃度を可及的に低くすることを特徴とする請求項8記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項11】前記第1室内の酸素を解離し、生成する酸素イオンをポンピングすることにより、該第1室内の酸素濃度を調整することを特徴とする請求項8記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項12】前記第2室内の酸素を解離し、生成する酸素イオンをポンピングすることにより、該第2室内の酸素濃度を調整することを特徴とする請求項8記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項13】前記第3室内の酸素を解離し、生成する酸素イオンをポンピングすることにより、該第3室内の酸素濃度を調整することを特徴とする請求項8記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項14】前記第2室からポンピングされた酸素と前記第3室からポンピングされた内における酸素に基づいて NO_x 測定ガス中の含酸素ガス濃度を求めることを特徴とする請求項8記載の NO_x ガス濃度測定方法。

【請求項15】前記第1室においてポンピングされた酸素に基づいて、求められた NO_x ガス濃度を補正するこ

とを特徴とする請求項8及び11記載のNO_xガス濃度測定方法。

【請求項16】前記第1室においてポンピングされた酸素濃度を、前記第1室の隔壁を介して第1ポンピング電極対間に流れる第1ポンピング電流に基づいて求めることを特徴とする請求項8記載のNO_xガス濃度測定方法。

【請求項17】前記第2室においてポンピングされた酸素濃度を、前記第2室の隔壁を介して第2ポンピング電極対に流れる第2ポンピング電流に基づいて求めることを特徴とする請求項8又は16記載のNO_xガス濃度測定方法。

【請求項18】前記第3室においてポンピングされた酸素濃度を、前記第3室の隔壁の両面に設けられた第3ポンピング電極対に流れる第3ポンピング電流に基づいて求めることを特徴とする請求項8、16又は17記載のNO_xガス濃度測定方法。

【請求項19】前記第3ポンピング電流と、前記第2ポンピング電流の差に基づいて、前記NO_xガス濃度を求めることを特徴とする請求項18記載のNO_xガス濃度測定方法。

【請求項20】予め、NO_xガス濃度をゼロ、かつ酸素濃度が既知である被測定ガスを用いて、前記第2ポンピング電流に対する前記第3ポンピング電流の比「K」を求め、

実測時、測定した前記第2ポンピング電流と前記第3ポンピング電流と、さらに前記比「K」と、を用いて、下記の式からNO_xガス濃度を求めることを特徴とする請求項19記載のNO_xガス濃度測定方法；

NO_xガス濃度＝(第3ポンピング電流－K×第2ポンピング電流)×G

但し、G：比例定数〔ppm/A〕。

【請求項21】前記NO_xに代えて、含酸素成分のガス濃度を測定することを特徴とする請求項1～20記載のNO_xガス濃度測定方法。

【請求項22】被測定ガス空間から第1の拡散律速層を介して第1室に測定ガスを導入し、前記第1室の酸素濃度が所定の濃度範囲内に収まるように該第1室内の酸素濃度を調整し、前記第1室内のガスの一部を、第2の拡散律速層を介して第1分流路を通じて第2室に導入し、前記第1室内のガスの他部を第2の拡散律速層を介して第2分流路を通じて第3室に導入し、前記第2室内の酸素濃度を少なくとも第1室の酸素濃度より低くなる程度に調整し、前記第3室内の酸素濃度を含酸素成分ガスが分解されるように調整し、前記第2室内における調整量と前記第3室内における調整量に基づいて測定ガス中の含酸素成分ガス濃度を算出することを特徴とする含酸素成分ガス濃度測定方法。

【請求項23】前記含酸素成分ガスは、NO_x、CO_x、SO_x、H₂Oのいずれかであることを特徴とする

請求項22記載の含酸素成分ガス濃度測定方法。

【請求項24】被測定ガスが導入される第1室と、前記第1室から第2室及び第3室に前記酸素濃度が制御されたガスを拡散する通路と、

前記第1室に拡散したガス中の酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングしてガス中の酸素濃度を制御する手段と、

前記第2室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に解離し、生成した酸素イオンをポンピングする手段と、

前記第3室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及びNO_xを選択的に解離し、前記酸素及びNO_xが解離して、生成した酸素イオンをポンピングする手段と、を有するNO_xセンサ。

【請求項25】被測定ガスが導入される第1室と、前記第1室に拡散したガス中の酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングしてガス中の酸素濃度を制御する手段と、

前記第1室から第2室及び第3室に前記酸素濃度が制御されたガスを拡散する手段と、

前記第2室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に、解離し生成した酸素イオンをポンピングする手段と、

前記第3室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及びNO_xを選択的に解離し、前記酸素及びNO_xが解離し生成した酸素イオンをポンピングする手段と、

前記第2室側からポンピングされた酸素と、前記第3室側からポンピングされた酸素と、を測定し、NO_xガスの濃度を求める手段と、を有することを特徴とするNO_xガス濃度測定装置。

【請求項26】下記(a)から(g)のプロセスによって被測定ガス中のNO_xガスを含む酸素含有ガスの量又は濃度を決定する方法；

a) 酸素を分解ないし解離させる第1の陰電極が内壁に形成されてなり、かつ、該第1の陰電極から酸素イオンを外部に形成された第1の陽電極に向かって移動可能な酸素イオン伝導体によって画成された第1室の内部へ、被測定ガスを第1の拡散制限律速を受けさせながら、導入するプロセス、

b) 前記第1室に導入された被測定ガスの酸素分圧を、該第1室に導入される前の酸素分圧よりも低くなるように該第1室中の酸素を酸素イオンとして前記第1の陰電極から前記第1の陽電極に向けて排出することによって第1の内部ガスを生成するプロセス、

c) 前記第1の内部ガスを第2室及び第3室へ、第2の拡散制限律速を受けさせながら分岐して分流された該第1の内部ガスをそれぞれ導入させるプロセス、

d) 酸素を分解ないし解離させる第2の陰電極が内壁に形成されてなり、かつ、該第2の陰電極から酸素イオンを外部に形成された第2の陽電極に向かって移動可能

な酸素イオン伝導体によって画成された前記第2室において、

前記プロセス(c)によって分岐されて分流してきた第1の内部ガスを前記第2の陰電極に接触させて該第2室内の酸素を分解ないし解離させることにより酸素イオンを生成させ、該酸素イオンを該第2陰電極から該第2陽電極に向けて移動させることにより、第2電流を測定するプロセス、

e) 酸素及びNO_xを含む前記酸素含有ガスを分解ないし解離させる第3の陰電極が内壁に形成されてなり、かつ、該第3の陰電極から酸素イオンを外部に形成された第3の陽電極に向かって移動可能な酸素イオン伝導体によって画成された前記第3室において、前記プロセス

(c)によって分岐されて分流してきた第1の内部ガスを該第3の陰電極に接触させて該第3室内の酸素及び酸素含有ガスの両方を分解ないし解離させることにより、正負のイオンを生成し、このうちの酸素イオンを該第3陰電極から該第3陽電極に向けて移動させることにより、第3電流を測定するプロセス、

f) 前記第2電流と前記第3電流の電流値の差を測定するプロセス、

g) 前記電流差から被測定ガス中の酸素含有ガスを算出するプロセス。

【請求項27】前記第1の陰陽電極間の電位差は、前記第2の陰陽電極間及び前記第3の陰陽電極間の電位差よりも低く、前記第2の陰陽電極間の電位差は前記第3の陰陽電極間の電位差よりも低いことを特徴とする請求項26記載のNO_xガスを含む酸素含有ガスの量又は濃度を決定する方法。

【請求項28】前記第1の陰陽電極間の電位差は前記第2、第3の陰陽電極間電位差よりも低く、又前記第2、第3の陰陽電極間の電位差はほぼ同じであることを特徴とする請求項26記載のNO_xガスを含む酸素含有ガスの量又は濃度を決定する方法。

【請求項29】前記第2、第3の陰陽電極の、NO_xを含む含酸素含有ガスの分解ないし解離に対する触媒能を調整し、前記第2、第3の陰陽電極に印加する電圧を同じとすることを特徴とする請求項26記載のNO_xガスを含む酸素含有ガスの量又は濃度を決定する方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、含酸素成分ガス濃度測定方法に関し、特にNO_xガス濃度測定方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、排ガス規制の強化に伴い、エンジン等の排ガス中のNO_xを直接測定し、エンジンの制御や触媒のコントロールを行う研究が行われている。特に、ZrO₂等の酸素イオン伝導体を用い、この酸素イオン伝導体を介した酸素イオンポンプセルを用いて酸素

を汲み出すことによりNO_xを分解し、この分解を電流として検知する形式のNO_xガスセンサは、HC、CO等の妨害ガスの影響を受けずにNO_xガス濃度が測定できる、と考えられることから、近年広く研究が行われている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、酸素イオン伝導性の固体電解質体を用いた含酸素成分ガス、特に、NO_xガス濃度測定の精度は、必ずしも十分ではなく、高くともおよそ50ppm程度にとどまっている。

【0004】本発明は、精度の高い測定が可能となる新規なNO_xガス濃度測定方法、NO_xガスセンサ、及びNO_xガス濃度測定装置を提供することを目的とする。

【0005】さらに、別に、含酸素成分ガス濃度測定方法、含酸素成分ガスセンサ、及び含酸素成分ガス濃度測定装置の提供を目的とする。

【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、第1の視点において、第1室に被測定ガスが拡散し、前記第1室に拡散したガス中の酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングしてガス中の酸素濃度を制御し、第2室及び第3室に前記制御された酸素濃度を有するガスが拡散し、前記第2室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に解離して、生成した酸素イオンをポンピングし、前記第3室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及びNO_xを選択的に解離し、前記酸素及びNO_xが分解して解離した酸素イオンをポンピングし、前記第2室側からポンピングされた酸素と、前記第3室側からポンピングされた酸素と、に基づいて、NO_xガスの濃度を求める。

【0007】本発明は、第2の視点において、被測定ガス空間から第1の拡散律速層を介して第1室に測定ガスを導入し、前記第1室の酸素濃度が所定の濃度範囲内に収まるように該第1室内の酸素濃度を調整し、前記第1室内のガスの一部を、第2の拡散律速層を介して第1分流路を通じて第2室に導入し、前記第1室内のガスの他部を第2の拡散律速層を介して第2分流路を通じて第3室に導入し、前記第2室内の酸素濃度を少なくとも第91室の酸素濃度より低くなる程度に調整し、前記第3室内の酸素濃度をNO_xガスが分解されるように調整し、前記第2室内における調整量と前記第3室内における調整量に基づいて測定ガス中の含酸素ガス濃度を求める。

【0008】本発明は、第3の視点において、NO_xに代えて、含酸素成分のガス濃度を測定する。

【0009】本発明は、第4の視点において、被測定ガス空間から第1の拡散律速層を介して第1室に測定ガスを導入し、前記第1室の酸素濃度が所定の濃度範囲内に収まるように該第1室内の酸素濃度を調整し、前記第1室内のガスの一部を、第2の拡散律速層を介して第1分流路を通じて第2室に導入し、前記第1室内のガスの他

部を第2の拡散律速層を介して第2分流路を通じて第3室に導入し、前記第2室内の酸素濃度を少なくとも第1室の酸素濃度より低くなる程度に調整し、前記第3室内の酸素濃度を含酸素成分ガスが分解されるように調整し、前記第2室内における調整量と前記第3室内における調整量に基づいて測定ガス中の含酸素成分ガス濃度を算出する。

【0010】本発明は、第5の視点において、被測定ガスが導入される第1室と、前記第1室から第2室及び第3室に前記酸素濃度が制御されたガスを拡散する通路と、前記第1室に拡散したガス中の酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングしてガス中の酸素濃度を制御する手段と、前記第2室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に解離し、生成した酸素イオンをポンピングする手段と、前記第3室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及び NO_x を選択的に解離し、前記酸素及び NO_x が解離して、生成した酸素イオンをポンピングする手段と、を有する。

【0011】本発明は、第6の視点において、被測定ガスが導入される第1室と、前記第1室に拡散したガス中の酸素を解離し、生成した酸素イオンをポンピングしてガス中の酸素濃度を制御する手段と、前記第1室から第2室及び第3室に前記酸素濃度が制御されたガスを拡散する手段と、前記第2室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素を選択的に、解離し生成した酸素イオンをポンピングする手段と、前記第3室に拡散したガスに含有される少なくとも酸素及び NO_x を選択的に解離し、前記酸素及び NO_x が解離し生成した酸素イオンをポンピングする手段と、前記第2室側からポンピングされた酸素と、前記第3室側からポンピングされた酸素と、を測定し、 NO_x ガスの濃度を求める手段と、を有する。

【0012】本発明は、第7の視点において、下記

(a) から (g) のプロセスによって被測定ガス中の NO_x ガスを含む酸素含有ガスの量又は濃度を決定する方法； a) 酸素を分解ないし解離させる第1の陰電極が内壁に形成されてなり、かつ、該第1の陰電極から酸素イオンを外部に形成された第1の陽電極に向かって移動可能な酸素イオン伝導体によって画成された第1室の内部へ、被測定ガスを第1の拡散制限律速を受けさせながら、導入するプロセス、 b) 前記第1室に導入された被測定ガスの酸素分圧を、該第1室に導入される前の酸素分圧よりも低くなるように該第1室中の酸素を酸素イオンとして前記第1の陰電極から前記第1の陽電極に向けて排出することによって第1の内部ガスを生成するプロセス、 c) 前記第1の内部ガスを第2室及び第3室へ、第2の拡散制限律速を受けさせながら分岐して分流された該第1の内部ガスをそれぞれ導入させるプロセス、 d) 酸素を分解ないし解離させる第2の陰電極が内壁に形成されてなり、かつ、該第2の陰電極から酸素イオンを外部に形成された第2の陽電極に向かって移動

可能な酸素イオン伝導体によって画成された前記第2室において、前記プロセス (c) によって分岐されて分流してきた第1の内部ガスを前記第2の陰電極に接触させて該第2室内の酸素を分解ないし解離させることにより酸素イオンを生成させ、該酸素イオンを該第2陰電極から該第2陽電極に向けて移動させることにより、第2電流を測定するプロセス、 e) 酸素及び NO_x を含む前記酸素含有ガスを分解ないし解離させる第3の陰電極が内壁に形成されてなり、かつ、該第3の陰電極から酸素イオンを外部に形成された第3の陽電極に向かって移動可能な酸素イオン伝導体によって画成された前記第3室において、前記プロセス (c) によって分岐されて分流してきた第1の内部ガスを該第3の陰電極に接触させて該第3室内の酸素及び酸素含有ガスの両方を分解ないし解離させることにより、正負のイオンを生成し、このうちの酸素イオンを該第3陰電極から該第3陽電極に向けて移動させることにより、第3電流を測定するプロセス、 f) 前記第2電流と前記第3電流の電流値の差を測定するプロセス、 g) 前記電流差から被測定ガス中の酸素含有ガスを算出するプロセス。

【0013】

【発明の実施の形態】以下、本発明の好ましい実施の形態を説明する。

【0014】本発明の好ましい実施の形態によれば、前段に酸素濃度を低くなるよう制御する第1室、後段に前記第1室に拡散抵抗を介して連通する第2室、第3室を並列（対称）に設けた酸素センサ素子を用いて、 NO_x ガス濃度の測定を行う。

【0015】第2室、第3室へ拡散するガス中の酸素濃度を低く制御するために、第1室に面して第1酸素イオンポンピング電極対を設ける。一の実施形態では、第1酸素イオンポンピング電極対に印加される電圧を一定とする。本発明によれば、第2室、第3室へ拡散するガス中の酸素濃度を一定に制御しなくてもよく、ある範囲に収まっていれば十分である。

【0016】他の実施形態では、第1酸素イオンポンピング電極対に印加される電圧を可変制御する。

【0017】第1室に面して、酸素濃度検知電極対を設け、この電極対の酸素濃度検知出力（例えば、濃淡電池起電力）に基づいて、前記第1酸素ポンピング電極対に流れる電流ないし印加電圧を制御してもよい。この場合、第2室、第3室に拡散するガス中の酸素濃度を可及的に低くすることができ、第1酸素イオンポンピング電極対に限界電流が流れるほど、酸素濃度を低くできる。

【0018】酸素濃度などの影響を相殺するために、第2室に面して第2酸素イオンポンピング電極対、第3室に面して第3酸素イオンポンピング電極対を設ける。一の実施形態では、第2、第3酸素イオンポンピング電極対に印可される電圧を一定とする。

【0019】他の実施形態では、第2、第3酸素イオン

ポンピング電極対に印可される電圧を可変制御する。この実施形態において、好ましくは、第2室、第3室にそれぞれ面して、酸素濃度検知電極対をそれぞれ設け、これらの電極対の酸素濃度検知出力（例えば、濃淡電池起電力）に基づいて、前記第2、第3酸素イオンポンピング電極対に流れる電流ないし印加電圧を制御してもよい。この場合、第2室においては、 NO_x が少なくとも第1室の酸素濃度より低くなる程度に、厳密に第2室内の雰囲気を設定することができる。第3室においては、 NO_x が分解する酸素濃度に、厳密に第3室内の雰囲気を設定することができる。

【0020】例えば、第1酸素イオンポンピング電極対に印可する電圧を200～300mV、第2酸素イオンポンピング電極対に印可する電圧を300～400mV未満、第3酸素イオンポンピング電極対に印可する電圧を400超～500mVとする。

【0021】第1酸素イオンポンピング電極対の第1室内電極は、 NO_x などが分解されないように、Ag、Auなどの NO_x 解離触媒能を抑制する成分を含有することが好ましい。第2酸素イオンポンピング電極対の第2室内電極は、 NO_x などが分解されないように、Agなどの NO_x 解離触媒能が抑制する成分を含有することが好ましい。第3酸素イオンポンピング電極対の第3室内電極は、 NO_x などが分解されるように、Pt、Rhなどの NO_x 解離触媒能が高いPt電極から構成することが好ましい。このように、各電極の触媒能（特に、第2、第3室内電極）を調整することにより、第2、第3酸素イオンポンピング電極対に印加する電圧を等しくすることが可能である。

【0022】場合によっては、第1室及び又は第2室で、 NO_x の一部が分解されてもよい。第1、第2酸素ポンピング電極対などに流れる第1、第2酸素ポンピング電流に基づいて、第1室及び／又は第2室における NO_x の分解量を補償し、正確な NO_x ガス濃度を求めることが可能である。

【0023】

【実施例】図面を参照して、本発明の一実施例を説明する。図1は、本発明の第1の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。

【0024】図1を参照して、本発明の第1の実施例において用いられる NO_x センサ素子は、酸素イオン伝導性の固体電解質体から構成される。固体電解質体は、酸素イオン伝導性を有する物質ならば何でもよく、例えば ZrO_2 があげられる。固体電解質体は、互いに平行な第1層1、第2層2、第3層3と、これらの層1、2、3に直交する方向に延在する外壁層と、固体電解質体の内部において第2層2と第3層3の間に、これらの層2、3に直交する方向に延在する隔壁9から構成される。

【0025】前記固体電界質体は、その内部前段に、第

1層1、第2層2、及び外壁層に囲まれた第1室6を有し、さらに、その内部後段に並置され、第2層、第3層、外壁層及び隔壁9に囲まれた第2室7、第3室8を有する。第1室6は、第1層1の中間部に設けられた第1拡散律速層4を通じて被測定ガスの雰囲気と連通する。第2層2と、隔壁9の間には、第2層の中間部を貫通して第2拡散律速層5が形成されている。第2拡散律速層5の一方は第1室6内に開口し、他方は第1分流路5a、第2分流路5bを通じて、第2室7、第3室8にそれぞれ開口している。

【0026】第1層1には、第1層を挟んで、第1室6の室内外に、第1酸素イオンポンピング電極対12、13が形成されている。第1酸素イオンポンピング電極対12、13には、電極13側が正となるように、一定の電圧 V_{p1} が印加される。これによって、通常、第1室6内から外へ向かって、酸素イオンがポンピングされ、ポンピングされる酸素イオンに比例した第1ポンピング電流 I_{p1} が電流計A1に流れる。

【0027】第3層3には、第3層3を挟んで、第2室7の室内外に、第2酸素イオンポンピング電極対22、23が形成されている。第2酸素イオンポンピング電極対22、23には、電極22側が正となるように、一定の電圧 V_{p2} が印加される。これによって、通常、第2室7内から外へ向かって、酸素イオンがポンピングされ、ポンピングされる酸素イオンに比例した第2ポンピング電流 I_{p2} が電流計A2に流れる。

【0028】また、第3層3には、第3層3を挟んで、第3室8の室内外に、第3酸素イオンポンピング電極対32、33が形成されている。第3酸素イオンポンピング電極対32、33には、電極32側が正となるように、一定の電圧 V_{p3} が印加される。これによって、通常、第3室8内から外へ向かって、酸素イオンがポンピングされ、ポンピングされる酸素イオンに比例した第3ポンピング電流 I_{p3} が電流計A3に流れる。

【0029】このように、第1層1と第1酸素イオンポンピング電極対12、13から第1セルが構成され、第3層3と第2酸素イオンポンピング電極対22、23から第2セルが構成され、第3層3と第3酸素イオンポンピング電極対32、33から第3セルが構成される。

【0030】但し、第1酸素イオンポンピング電極対12、13の内、少なくとも内側電極13は、測定対象ガスである NO_x を解離する触媒能が抑制される材料から形成する。第2酸素イオンポンピング電極対22、23の内、少なくとも内側電極23は、測定対象ガスである NO_x を解離する触媒能が抑制される材料から形成する。第3酸素イオンポンピング電極対32、33の内、内側電極33は、測定対象ガスである NO_x を解離する触媒能を有する材料から形成する。

【0031】さらに、電圧 V_{p1} は、内側電極13によって、 NO_x の全部が分解されないような比較的低い電

圧とする。電圧 $V_p 2$ は、内側電極23によって、酸素は十分に分解されるが NO_x の全てが分解されないような範囲の電圧とする。電圧 $V_p 3$ は、内側電極33によって、 NO_x が分解されるような範囲の電圧とする。例えば、 $V_p 1 = 200\text{ mV}$ 、 $V_p 2 = 350\text{ mV}$ 、 $V_p 3 = 450\text{ mV}$ とする。

【0032】次に、以上説明した NO_x ガス濃度測定装置の動作を説明する。まず、被測定ガスが、第1拡散律速層を介して、第1室6内へが拡散する。第1酸素イオンポンピング電極対12、13に電圧 $V_p 1$ が印加されていることにより、第1室6内の酸素が解離し生成された酸素イオンが第1層1を伝導し、酸素が外部へポンピングされる。これによって、第1室7内の酸素濃度が所定濃度以下に制御される。

【0033】次に、酸素濃度を制御したガスが、第2拡散律速層5、第1分流路5aを介して、第2室7へ拡散する。同様に、酸素濃度を制御したガスが、第2拡散律速層5、第1分流路5bを介して、第3室8へ拡散する。

【0034】第2室7においては、第2酸素イオンポンピング電極対22、23に電圧 $V_p 2$ が印加されていることにより、第2室7内の酸素が解離し、生成した酸素イオンが第3層3を伝導し、酸素が外部へポンピングされる。これによって、第2室7内の酸素濃度が第1室6内よりもさらに低濃度に制御される。また、第2ポンピング電流 A_2 は、第2室7からポンピングされる酸素、すなわち第2室7の酸素濃度に比例する（拡散律速状態）。

【0035】第3室8においては、第3酸素イオンポンピング電極対32、33に電圧 $V_p 3$ が印加されていることにより、第3室8内の酸素及び NO_x も解離し生成した酸素イオンが第3層3を伝導し、酸素が外部へポンピングされる。斯くして、第3ポンピング電流 A_3 は、第2室7からポンピングされる酸素に比例する。すなわち、第3室7の酸素濃度と NO_x 濃度の和に比例する（拡散律速状態）。

【0036】よって、第3ポンピング電流（酸素濃度と NO_x 濃度の和に比例）と第2ポンピング電流（酸素濃度に比例）の差より、第3室8内の NO_x 濃度が求められる。そして、予め、 NO_x ガス濃度が既知の被測定ガスを NO_x ガスセンサに投入して、 NO_x ガス濃度と、第3ポンピング電流（酸素濃度と NO_x 濃度の和に比例）と第2ポンピング電流（酸素濃度に比例）の差の関係を求めておくことにより、 NO_x ガス濃度が不明の被測定ガス中の NO_x ガス濃度が求められる。

【0037】図2は、図1に示した NO_x ガス濃度測定装置を用いた測定原理を説明するための図である。

【0038】図1及び図2を参照して、第1酸素イオンポンピング電極対12、13間には、電圧 $V_p 1$ が印加され、電極対12、13間には、酸素のイオン分解によ

るイオンポンピング電流が流れ、第1室6における拡散制限律速下において、酸素の限界電流である第1酸素イオンポンピング電流 $I_p 1$ に到達する。第2酸素イオンポンピング電極対22、23間には、電圧 $V_p 2$ （ $V_p 2 > V_p 1$ ）が印加され、電極対22、23間には、第2室7における拡散制限律速下で酸素の限界電流である第2酸素イオンポンピング電流 $I_p 2$ が流れる。第3酸素イオンポンピング電極対32、33間には、電圧 $V_p 3$ （ $V_p 3 > V_p 2$ ）が印加され、電極対32、33間には、第3室8における拡散制限律速下で NO_x の限界電流である第3酸素イオンポンピング電流 $I_p 3$ が流れる。

【0039】すなわち、第2ポンピング電流 $I_p 2$ は酸素濃度を示し、第3ポンピング電流 $I_p 3$ は酸素濃度と NO_x 濃度の和を示している。従って、 NO_x 濃度を $I_p 3$ と $I_p 2$ の差より求めることができる。

【0040】なお、第2ポンピング電流 $I_p 2$ には、酸素濃度に起因する以外の電流成分、第3ポンピング電流 $I_p 3$ には酸素濃度及び NO_x 濃度に起因する以外の電流成分が含まれている場合がある。例えば、第2室7、第8室8内の残留酸素濃度（オフセット）、固体電解質体に流れるリーク電流などが、電流成分として含まれている場合がある。本実施例によれば、第2室7や第2酸素イオンポンピング電極対22、23と、第3室8や第3酸素イオンポンピング電極対32、33と、が対称的に並置され、さらに第3ポンピング電流と第2ポンピング電流の差をとることにより、これらの妨害電流成分を除去することができ、 NO_x ガス濃度測定の精度が飛躍的に向上する。

【0041】図3は、本発明の第2の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。以下、前記第1の実施例と相違する点について説明し、同様の点は前記第1の実施例から明らかである。

【0042】図3を参照して、第1室6、第2室7、第3室8に面して、それぞれ酸素濃度検知電極（ $V_s 1$ 、 $V_s 2$ 、 $V_s 3$ で示す）が設けられている。基準となる電位を得るための基準電極は、固体電解質体に内蔵され、一定電位を生じるようにされている（例えば、酸素基準電極の周囲を一定酸素濃度雰囲気とする、あるいは微小電流を加えて自己生成基準電極としてもよい）。

【0043】そして、第1酸素イオンポンピング電極対12、13、第2酸素イオンポンピング電極対22、23、第3酸素イオンポンピング電極対32、33に印加される電圧（ないし電流）が、前記3つの酸素濃度検知電極が発生する酸素濃度起電力に基づいて、可変に制御される構成とされている。

【0044】詳細には、前記3つの酸素濃度検知電極が発生する酸素濃度起電力が所定値（所定電位）となるように、第1酸素イオンポンピング電極対12、13、第2酸素イオンポンピング電極対22、23、第3酸素イ

オンポンピング電極対32, 33に印加される電圧（ないし電流）を可変に制御する。

【0045】好ましくは、第1ポンピング電流 I_{p1} が第1室6における酸素の限界電流、第2ポンピング電流 I_{p2} が第2室7における酸素の限界電流、第3ポンピング電流 I_{p3} が第3室8における NO_x の限界電流となるように、 V_{s1} 、 V_{s2} 、 V_{s3} の目標電位を設定する。

【0046】斯くして、図2を参照して説明した測定原理に従い、 NO_x ガス濃度を測定することができる。

【0047】図4は、本発明の第3の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。以下、前記第1の実施例と相違する点について説明し、同様の点は前記第1の実施例から明らかである。

【0048】図4を参照して、第1, 第2拡散律速通路4, 5は、前記第1の実施例は、充填された多孔質体（例えばアルミナ多孔質）としたが、本実施例においては、拡散律速通路とし、第1分流路5a, 第2分流路5bも、同様に、拡散律速通路とする。

【0049】また、第1酸素イオンポンピング電極対12, 13、第2酸素イオンポンピング電極対22, 23、第3酸素イオンポンピング電極対32, 33には、可変制御される。好ましくは、図3を参照して説明した前記第2の実施例のように、各室6, 7, 8に面して酸素濃度検知電極を設け、これらの電極によって検出された各室6, 7, 8の酸素濃度に従って、第1酸素イオンポンピング電極対12, 13、第2酸素イオンポンピング電極対22, 23、第3酸素イオンポンピング電極対32, 33に印加される電圧などを制御し、図2に示したような電流が各電極間に流れるようにする。

【0050】斯くして、図2を参照して説明した測定原理に従い、 NO_x ガス濃度を測定することができる。

【0051】図5は、本発明の第4の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。以下、前記第1の実施例と相違する点について説明し、同様の点は前記第1の実施例から明らかである。

【0052】図5を参照して、一点鎖線から一側（図中上方）が被測定雰囲気とされ、他側（図中下方）が基準酸素濃度雰囲気（例えば、大気）とされている。そして、各室6, 7, 8に面して、それぞれ酸素濃度検知電極（ V_{s1} , V_{s2} , V_{s3} ）が設けられ、これらの酸素濃度検知電極に対して基準となる電位を生じるそれぞれの酸素濃度基準電極は、前記基準酸素濃度雰囲気に面している。

【0053】このように、それぞれの酸素濃度基準電極が安定した酸素濃度雰囲気に面していることにより、各室6, 7, 8の酸素濃度を正確に検知することができ、例えば、第1室6や第2室7で、大部分の NO_x が解離してしまうようなことが防止される。

【0054】本実施例においても、上述したように、図2を参照して説明した測定原理に従い、 NO_x ガス濃度を測定することができる。

【0055】

【発明の効果】本発明によれば、被測定ガス中に含まれる酸素や、妨害電流成分の影響を相殺することにより、きわめて精度が高く NO_x ガスなど、含酸素成分ガスの濃度を測定することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の第1の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。

【図2】図2は、図1、図3～図5に示した NO_x ガス濃度測定装置を用いた NO_x ガス濃度測定原理を説明するための図である。

【図3】本発明の第2の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。

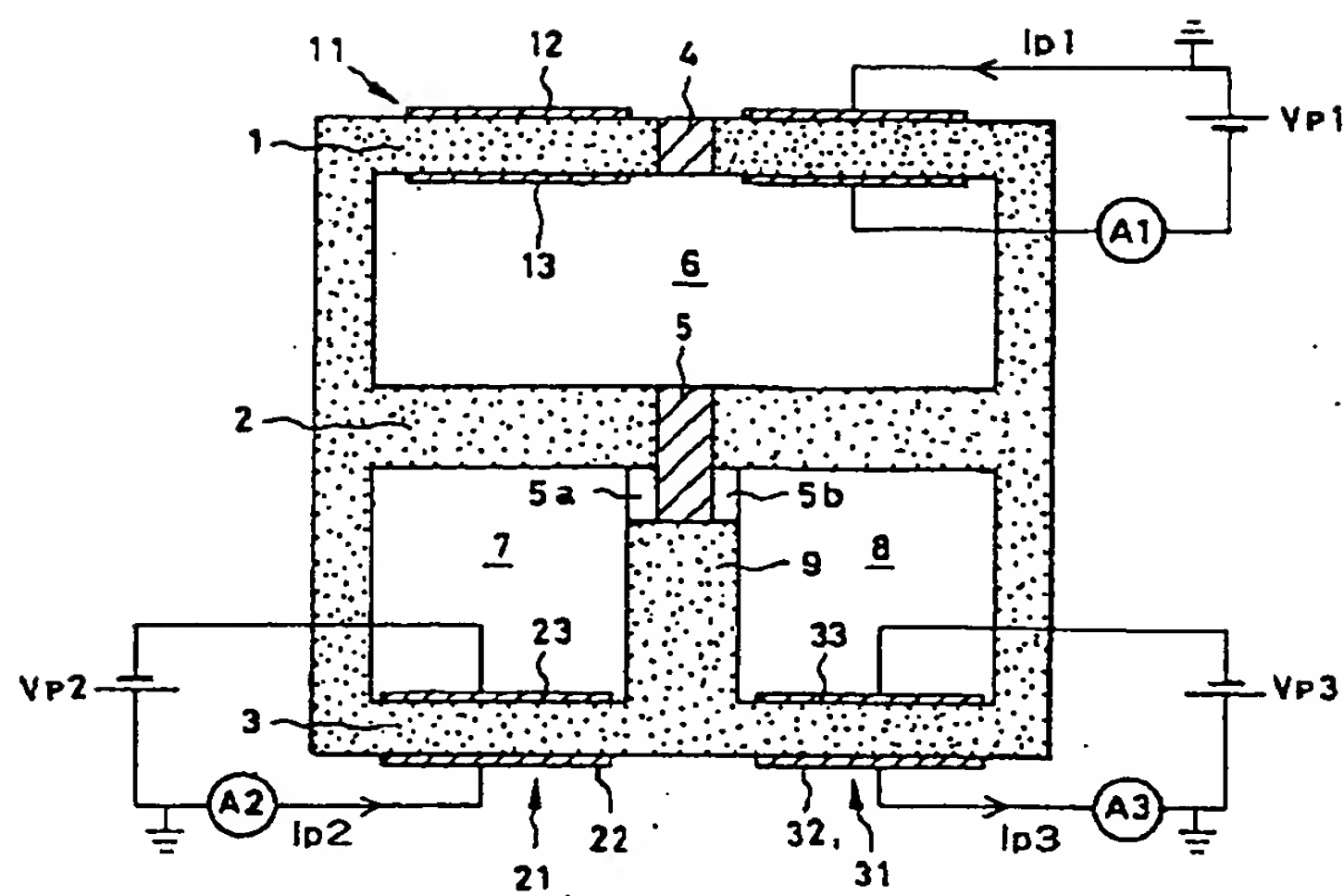
【図4】本発明の第3の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。

【図5】本発明の第4の実施例に係る NO_x 濃度測定装置及びその方法を説明するための図である。

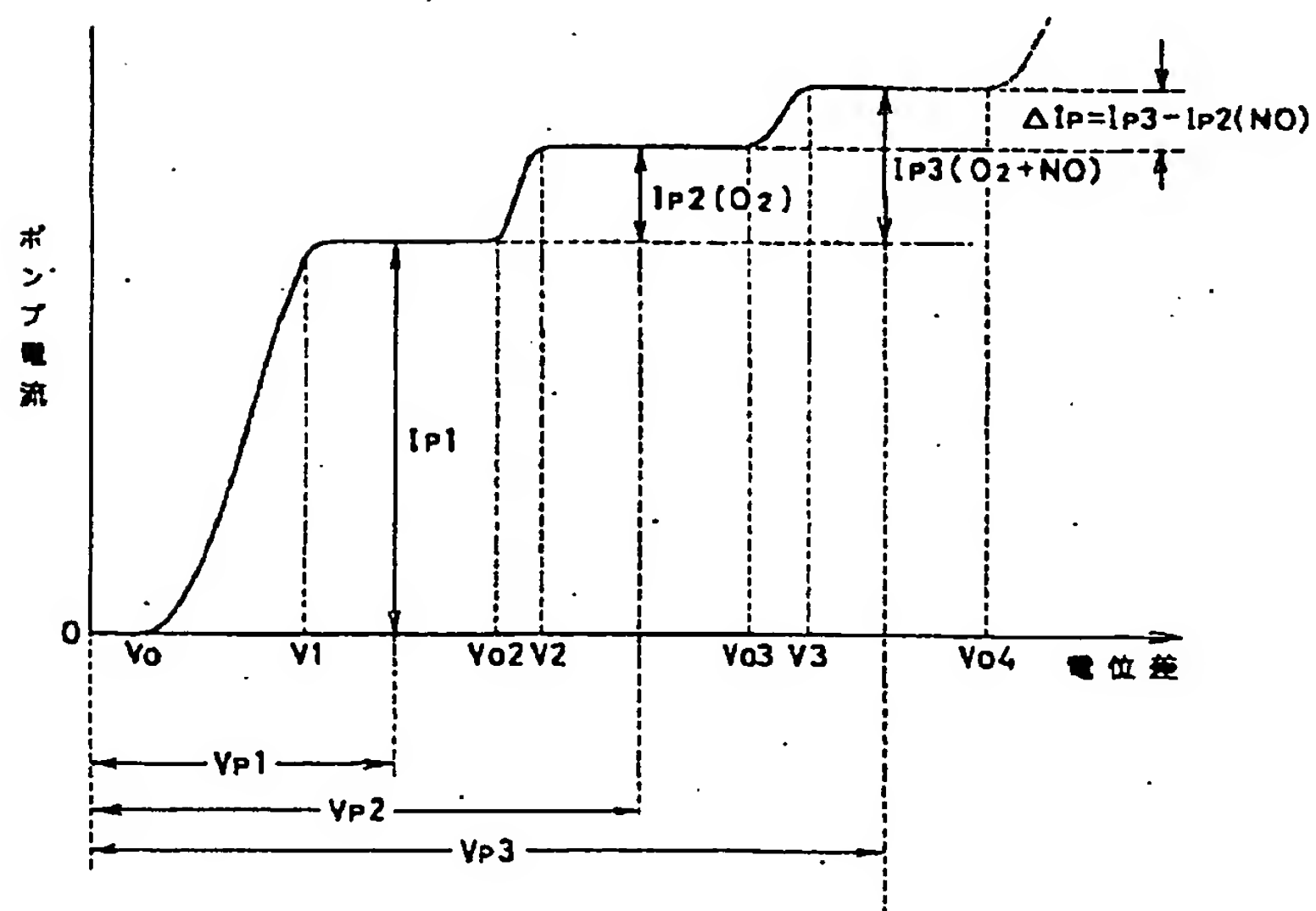
【符号の説明】

- 1 第1層
- 2 第2層
- 3 第3層
- 4 第1拡散律速層
- 5 第2拡散律速層
- 6 第1室
- 7 第2室
- 8 第3室
- 9 隔壁
- 11 第1セル
- 12, 13 第1酸素イオンポンピング電極対（12第1の陰電極、13第2の陽電極）
- 21 第2セル
- 22, 23 第2酸素イオンポンピング電極対（22第2の陽電極、23第2の陰電極）
- 31 第3セル
- 32, 33 第3酸素イオンポンピング電極対（32第3の陽電極、33第3の陰電極）

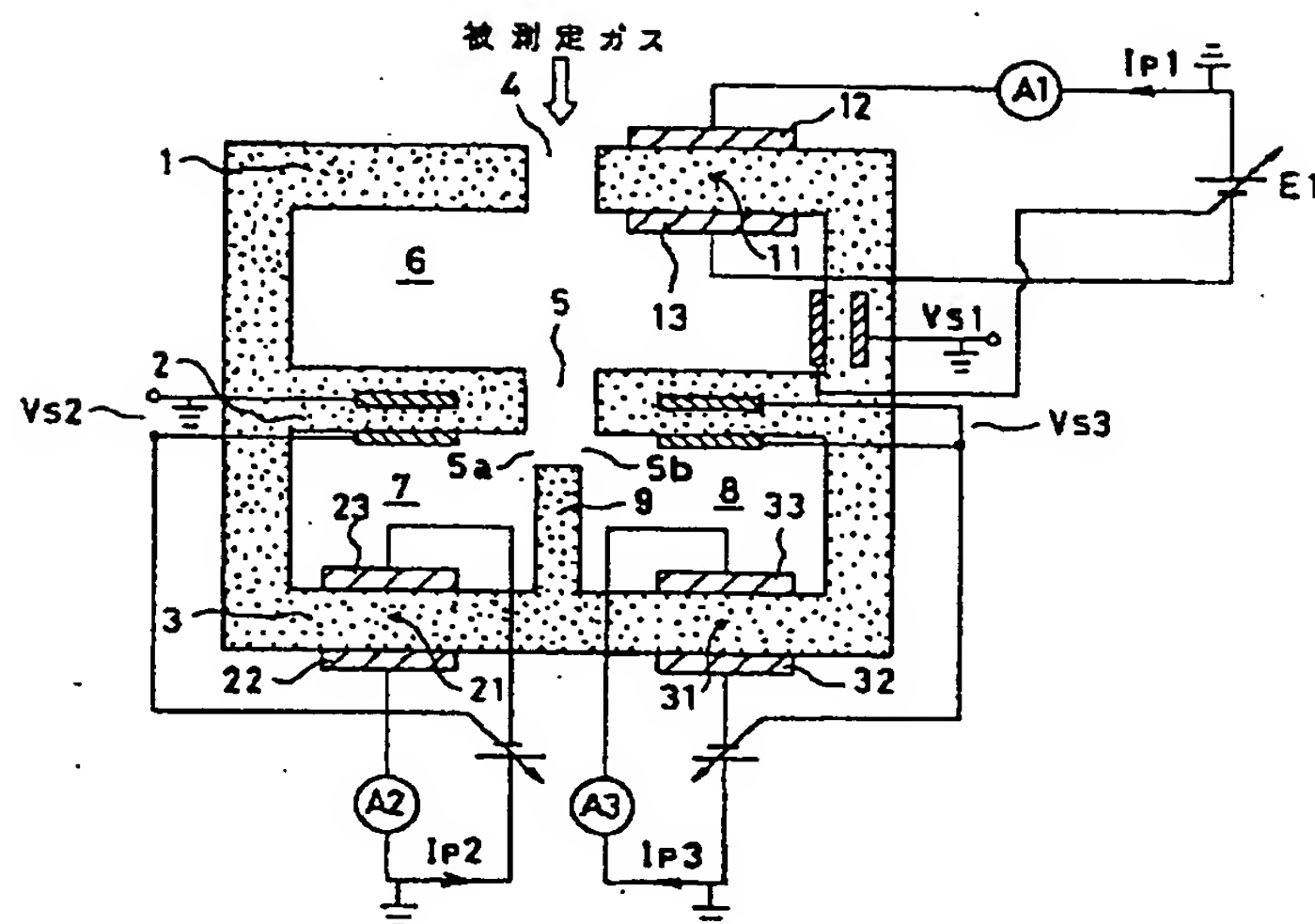
【図1】



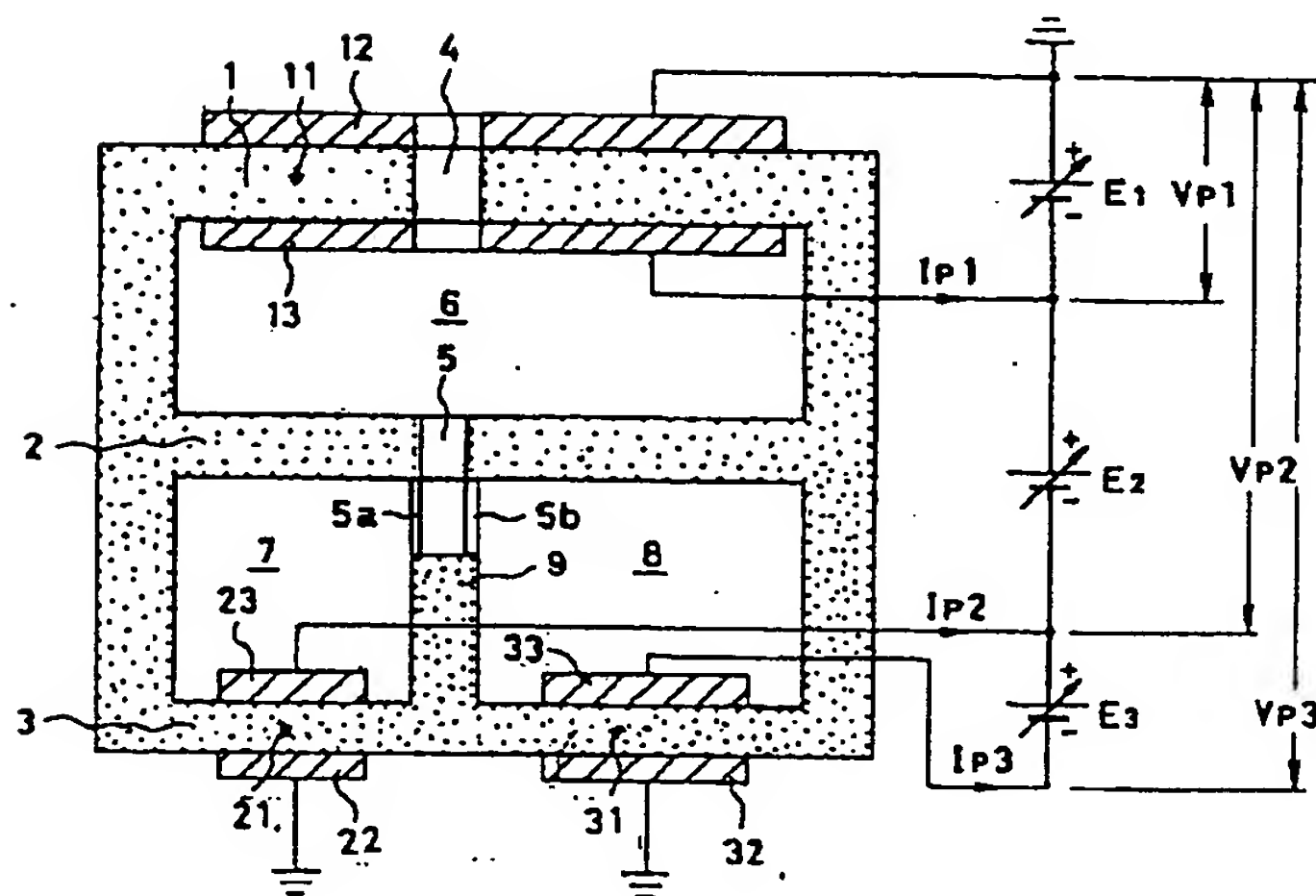
【図2】



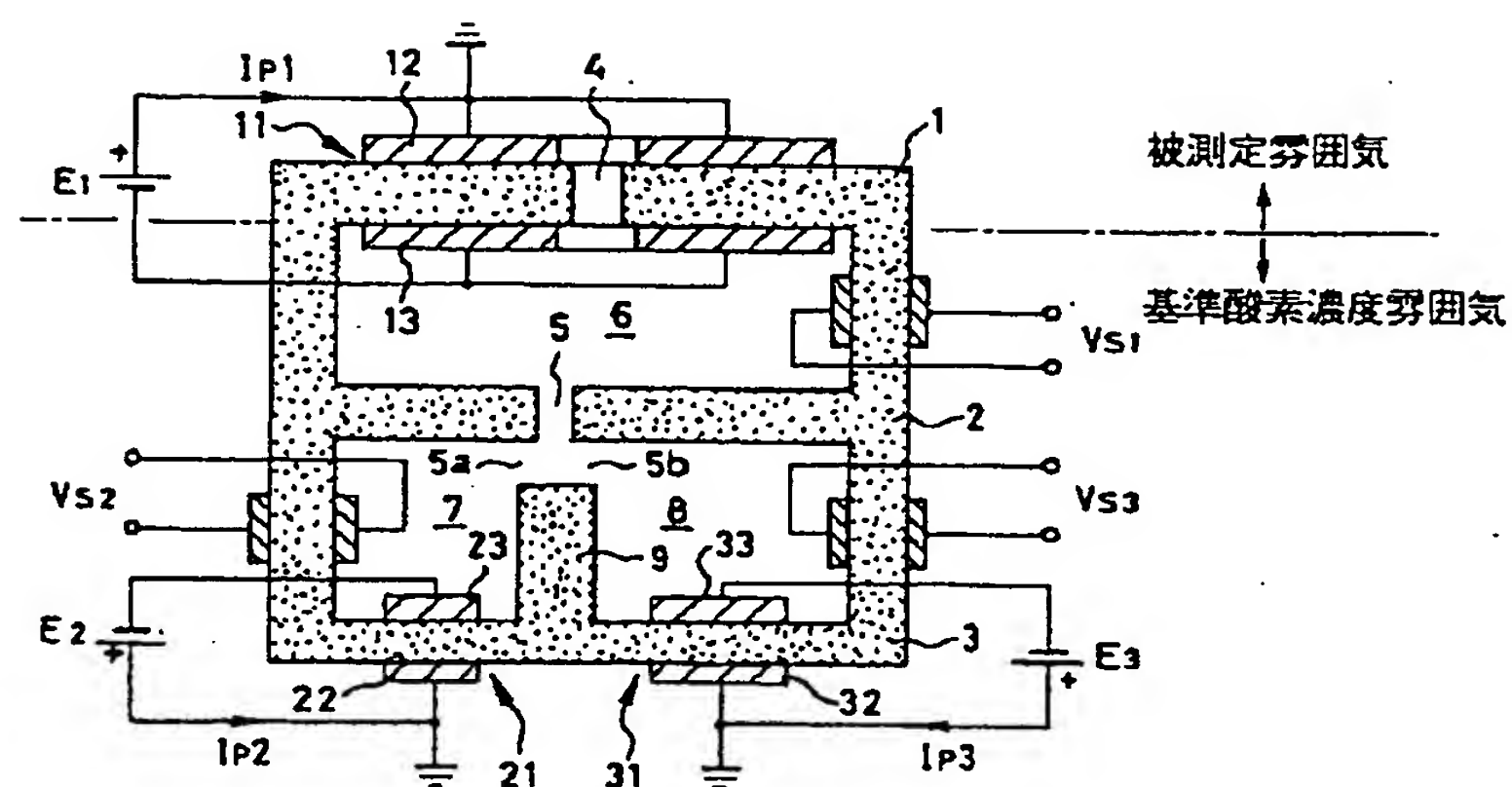
【図3】



【図4】



【図5】



フロントページの続き

(72) 発明者 早川 暢博
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
 陶業株式会社内

(72) 発明者 安藤 雅史
 名古屋市瑞穂区高辻町14番18号 日本特殊
 陶業株式会社内

THIS PAGE BLANK (USPTO)